

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

43890-449

Kamei, et al.

October 10, 2000

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 7月13日

出願番号
Application Number:

特願2000-212356

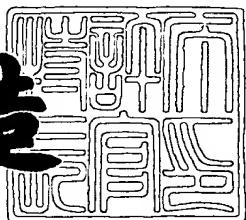
出願人
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

2000年 9月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3072473

【書類名】 特許願
【整理番号】 2913020733
【提出日】 平成12年 7月13日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 33/00
H01L 21/205

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 亀井 英徳

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 品川 修一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 武石 英見

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 p型窒化物半導体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板の上に、該基板の温度を略950℃以上に保持して、p型ドーパント源と窒素源とIII族源とを導入することにより、前記基板上に低抵抗のp型窒化物半導体層を形成するp型窒化物半導体層形成工程と、

前記p型窒化物半導体層が形成された基板を冷却する冷却工程と、を備えるp型窒化物半導体の製造方法であって、

前記冷却工程における前記基板の温度が略950℃から略700℃まで降下する間において、p型窒化物半導体層がその低抵抗性を維持できる雰囲気の水素濃度と冷却時間の組合せにより冷却することを特徴とするp型窒化物半導体の製造方法。

【請求項2】 前記雰囲気の水素濃度と前記冷却時間の組合せが、前記雰囲気の水素濃度(%)をX軸、前記冷却時間(分)をY軸とし、座標を(X, Y)として、点A(50, 1.0)、点B(30, 1.8)、点C(10, 4.1)、点D(0, 1.5)、点E(0, 0.5)、及び点F(50, 0.5)で表される各点によって囲まれた領域ABCDEF内で規定されることを特徴とする請求項1に記載のp型窒化物半導体の製造方法。

【請求項3】 基板の上に、該基板の温度を略950℃以上に保持して、p型ドーパント源と窒素源とIII族源とを導入することにより、前記基板上に低抵抗のp型窒化物半導体層を形成するp型窒化物半導体層形成工程と、

前記p型窒化物半導体層が形成された基板を冷却する冷却工程と、を備えるp型窒化物半導体の製造方法であって、

前記冷却工程における前記基板の温度が略800℃の時点において、p型窒化物半導体層がその低抵抗性を維持できる雰囲気の水素濃度と冷却速度の組合せにより冷却することを特徴とするp型窒化物半導体の製造方法。

【請求項4】 前記雰囲気の水素濃度と前記冷却速度の組合せが、前記雰囲気の水素濃度(%)をX軸、前記冷却速度(℃/分)をY軸とし、座標を(X, Y)として、点O(50, 250)、点P(30, 140)、点Q(10, 61)

、点R(0、17)、点S(0、500)、及び点T(50、500)で表される各点によって囲まれた領域O P Q R S T内で規定されることを特徴とする請求項3に記載のp型窒化物半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発光素子や受光素子、ダイオード、トランジスタ等に用いられるGaN系III族窒化物半導体のうちのp型窒化物半導体、特に、形成後のアニーリング処理が不要なp型窒化物半導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、ますます情報量が増大する光情報処理装置等に用いられる短波長の発光素子の材料として、比較的バンドギャップが大きいGaN系III族窒化物半導体が注目されている。これらダイオード素子やレーザ素子等の発光素子にはその接合面の近傍でキャリアを再結合させ、その再結合光を放射するp-n接合を有する構成が不可欠である。良く知られているように、Mg等のアクセプタがドープされてなるp型窒化物半導体は、Mgの活性化率がドナーと比べて著しく低いため、低抵抗のp型窒化物半導体を得るのは容易でない。

【0003】

そこで、従来は、形成後に室温に戻しても高抵抗であったp型窒化物半導体に対して熱処理(ポストアニーリング)を行なって、Mgと水素とからなる複合体の水素をMgから解離させることにより、低抵抗のp型窒化物半導体を得る方法が一般に行なわれている。しかしながら、生産性の向上を図るためにも、ポストアニーリングを行なわずに低抵抗のp型窒化物半導体を得る研究が進められつつある。

【0004】

以下、特開平10-135575号公報に開示されている、ポストアニーリングが不要な従来のp型窒化物半導体の製造方法について説明する。

【0005】

この公報には、有機金属気相成長 (MOVPE) 法を用いて、サファイアからなる基板上に、TMG等のIII族源、アンモニア等の窒素源及びp型ドーパントを含む有機Mg化合物を、濃度が0.8容量%～20容量%の水素ガスを含む窒素ガスをキャリアガスとして導入し、基板温度を1100℃としてp型窒化物半導体を成長させる方法を開示している。これにより、Mgと水素とからなる複合体の形成が阻止されることにより、成長時に低抵抗性を示すp型窒化物半導体を得ている。さらに、冷却工程においては、約32容量%のアンモニアを含む窒素ガスの雰囲気で350℃まで降温し、その後、アンモニアの導入を停止して室温まで降下させる方法を開示している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記従来のポストアニーリングを行なわないp型窒化物半導体の製造方法は以下のようない問題がある。すなわち、前記公報の発明者らがその後に公開した論文 (Applied Physics Letters, vol. 72, (1998), p. 1748) に示しているように、結晶成長工程における水素濃度が2.4%から3.7%に増加しただけで大幅にMgの活性化が劣り、非常に低い水素濃度で成長させなければ、成長時にp型窒化物半導体を得ることができない。その上、低い水素濃度でp型窒化物半導体を成長させると、表面マイグレーションが不十分となるため、表面上の最適位置に所定の原子が配置されず、良質な結晶が得られない。

【0007】

本発明は、前記従来の問題を解決し、ポストアニーリングを行なうことなく良質なp型窒化物半導体を得られるようにすることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するため、本発明は、p型窒化物半導体層形成工程において低抵抗なp型窒化物半導体を形成した後、冷却工程における特定の基板温度範囲、即ちp型窒化物半導体層中のp型ドーパントの不活性化が生じる基板温度範囲、である略950℃～略700℃において、冷却条件に工夫を施したものである

【0009】

第1のp型窒化物半導体の製造方法は、前記特定の基板温度範囲において、p型ドーパントの不活性化が生じにくい雰囲気の水素濃度と冷却時間の組合せでp型窒化物半導体層を冷却することを特徴とする。

【0010】

また、第2のp型窒化物半導体の製造方法は、前記特定の基板温度範囲において、p型ドーパントの不活性化が生じにくい雰囲気の水素濃度と冷却速度の組合せでp型窒化物半導体層を冷却することを特徴とする。

【0011】

こうすることで、p型窒化物半導体の低抵抗性をp型半導体として実用可能な範囲内に維持することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】

請求項1に記載の発明は、基板の上に、該基板の温度を略950℃以上に保持して、p型ドーパント源と窒素源とIII族源とを導入することにより、前記基板上に低抵抗のp型窒化物半導体層を形成するp型窒化物半導体層形成工程と、前記p型窒化物半導体層が形成された基板を冷却する冷却工程と、を備えるp型窒化物半導体の製造方法であって、前記冷却工程における前記基板の温度が略950℃から略700℃まで降下する間において、p型窒化物半導体層がその低抵抗性を維持できる雰囲気の水素濃度と冷却時間の組合せにより冷却することを特徴とするものであり、冷却工程におけるp型ドーパントの不活性化を抑制することができるという作用を有する。

【0013】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、前記雰囲気の水素濃度と前記冷却時間の組合せが、前記雰囲気の水素濃度(%)をX軸、前記冷却時間(分)をY軸とし、座標を(X、Y)として、点A(50、1.0)、点B(30、1.8)、点C(10、4.1)、点D(0、1.5)、点E(0、0.5)、及び点F(50、0.5)で表される各点によって囲まれた領域ABC

D E F 内で規定されることを特徴とするものであり、冷却工程における p 型ドーパントの不活性化をより確実に抑制することができるという作用を有する。

【0014】

請求項3に記載の発明は、基板の上に、該基板の温度を略950℃以上に保持して、p型ドーパント源と窒素源とIII族源とを導入することにより、前記基板上に低抵抗のp型窒化物半導体層を形成するp型窒化物半導体層形成工程と、前記p型窒化物半導体層が形成された基板を冷却する冷却工程と、を備えるp型窒化物半導体の製造方法であって、前記冷却工程における前記基板の温度が略800℃の時点において、p型窒化物半導体層がその低抵抗性を維持できる雰囲気の水素濃度と冷却速度の組合せにより冷却することを特徴とするものであり、冷却工程におけるp型ドーパントの不活性化を抑制することができるという作用を有する。

【0015】

請求項4に記載の発明は、請求項3に記載の発明において、前記雰囲気の水素濃度と前記冷却速度の組合せが、前記雰囲気の水素濃度(%)をX軸、前記冷却速度(℃/分)をY軸とし、座標を(X, Y)として、点O(50, 250)、点P(30, 140)、点Q(10, 61)、点R(0, 17)、点S(0, 500)、及び点T(50, 500)で表される各点によって囲まれた領域O P Q R S T 内で規定されることを特徴とするものであり、冷却工程におけるp型ドーパントの不活性化をより確実に抑制することができるという作用を有する。

【0016】

ここで、特定のガスの雰囲気の濃度とは、その雰囲気におけるそのガスの容量比をいう。

【0017】

以下に、本発明のp型窒化物半導体の製造方法に係わる実施の形態の具体例を、図面を参照しながら説明する。

【0018】

(実施の形態1)

図1は、本発明の一実施の形態に係るp型窒化物半導体を示す構成断面図を示

している。図1に示すように、サファイアからなる基板11上には、GaNからなるバッファ層12と、GaNからなるp型窒化物半導体層13とが順次形成されている。

【0019】

具体的には、基板11を反応管（図示せず）内の基板ホルダーに保持し、基板11の温度を約1000℃として窒素ガス及び水素ガスを流しながら、基板11の表面をクリーニングした。

【0020】

次に、基板11の温度を約550℃にまで降下させ、キャリアガスとして窒素ガスを流しながら、アンモニアとトリメチルガリウム（以下、TMGと略称する。）を供給して、基板11の表面上に、バッファ層12を形成した。

【0021】

次に、反応管へのTMGの供給を一旦止めて、基板温度を約1050℃にまで昇温した後、キャリアガスとして窒素ガス及び水素ガスを流しながら、アンモニアとTMGとビスシクロペンタジエニルマグネシウム（以下、 Cp_2Mg と略称する。）を供給して、p型ドーパントであるMgをドープしたGaNからなるp型窒化物半導体層13を、バッファ層12上に形成した。

【0022】

次に、反応管へのTMGと Cp_2Mg との供給を停止した後、雰囲気ガスとして、窒素ガスと水素ガスとアンモニアを流しながら、基板11の温度を1050℃から700℃まで降下させ、さらにこの後、水素ガスとアンモニアの供給を停止して、雰囲気ガスとして窒素ガスを流しながら、基板11の温度が100℃以下になるまで冷却した。

【0023】

ここで、本発明の第1のp型窒化物半導体の製造方法は、冷却工程において、基板温度が略950℃～略700℃の間で、p型ドーパントの不活性化が生じにくい雰囲気の水素濃度と冷却時間の組合せでp型窒化物半導体層を冷却することが特徴であり、以下にこのことについて説明する。

【0024】

本発明者らは、略950℃以上の基板温度でp型窒化物半導体を形成した後の冷却工程において、特に基板の温度範囲が略950℃～略700℃の間において、雰囲気に存在する水素によりp型窒化物半導体の正孔キャリア濃度が低減されるという事実を発見した。

【0025】

図2は、本発明の一実施の形態に係るp型窒化物半導体の製造方法の冷却工程における正孔キャリア濃度に対する基板保持温度依存性を示すグラフである。即ち、基板温度1050℃でMgドープGaN層を形成した後、冷却工程において、ある基板温度で10分間保持して、その後室温まで冷却した場合のp型窒化物半導体の正孔キャリア濃度を示したものであり、横軸に10分間保持した基板温度を、縦軸に正孔キャリア濃度をプロットしたものである。冷却工程における雰囲気は、窒素をベースとして、アンモニア濃度を20%とし、水素濃度を30%と0%の2通りで行った。図2から明らかなように、水素濃度が30%の場合、略800℃を最小点として950℃～700℃の温度域で正孔キャリア濃度の著しい低下がみられた。一方、水素濃度が0%の場合は、同じ温度域で正孔キャリア濃度の低下がみられたが、その程度は小さかった。即ち、950℃～700℃の温度範囲において雰囲気に存在する水素濃度に応じて、p型窒化物半導体の正孔キャリア濃度が低下することが明らかとなった。この正孔キャリア濃度の低下は、p型窒化物半導体中のp型ドーパントが水素と結合して不活性化するためと推測される。水素濃度が0%の場合でも若干の低下が生じたのは、アンモニアが分解して生じた水素が影響したものと考えられる。

【0026】

さらに、本発明者らは、冷却工程において、基板温度が略950℃から略700℃まで降下する冷却時間と、正孔キャリア濃度の関係を調べた。

【0027】

図3は、本発明の一実施の形態に係るp型窒化物半導体の製造方法の冷却工程における正孔キャリア濃度に対する略950℃から略700℃までの基板冷却時間依存性を示すグラフである。即ち、基板温度1050℃でMgをドープしたGaN層を形成した後、冷却工程において、種々の冷却速度で700℃まで冷却し

、その後室温まで冷却した場合のp型窒化物半導体の正孔キャリア濃度を示したものであり、横軸に基板温度が略950℃から略700℃まで降下するのに要する冷却時間を、縦軸に正孔キャリア濃度をプロットしたものである。冷却速度は少なくとも基板温度が略950℃～略700℃の間はほぼ一定となるように制御した。冷却工程における雰囲気は、窒素をベースとして、アンモニア濃度を20%とし、水素濃度を50%、30%、10%、及び0%の4通りで行った。図3から明らかなように、いずれの水素濃度においても、冷却時間が長くなるに伴い正孔キャリア濃度が低下した。図3から、室温での正孔キャリア濃度が約 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ となる冷却時間求めた結果、水素濃度が50%、30%、10%、及び0%の場合で、各々1.0分、1.8分、4.1分、及び15分であった。即ち、p型半導体として実用的な約 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上を確保するためには、水素濃度が50%、30%、10%、及び0%の場合で、基板温度が略950℃から略700℃までの冷却時間が各々1.0分、1.8分、4.1分、及び15分以内とする必要があることが分かった。

【0028】

図4は、本発明の一実施の形態に係るp型窒化物半導体の製造方法の冷却工程における雰囲気の水素濃度と略950℃から略700℃までの基板冷却時間の関係を示すグラフである。

【0029】

上述の結果より、p型窒化物半導体を形成した後の冷却工程において、基板温度が略950℃から略700℃まで降下する間に、p型ドーパントの不活性化が生じにくい雰囲気の水素濃度と冷却時間の組合せとして、図4に示すように、雰囲気の水素濃度(%)をX軸、基板温度が略950℃～略700℃の間の冷却時間(分)をY軸とし、座標を(X、Y)として、点A(50、1.0)、点B(30、1.8)、点C(10、4.1)、点D(0、15)、点E(0、0.5)、及び点F(50、0.5)で表される各点によって囲まれた領域ABCDEF内で規定される組合せを選択することが好ましい。ここで、水素濃度に無関係に直線EFで規定される下限の冷却時間が0.5分であるのは、これより短い冷却時間で冷却すると、熱衝撃によりp型窒化物半導体にクラックが入りやす

くなるからである。

【0030】

(実施の形態2)

本発明の第2のp型窒化物半導体の製造方法によって、第1の実施の形態と同様に図1に示す断面構造のp型窒化物半導体を作製した。

【0031】

まず、第1の実施の形態と同様の方法を用いて、図1に示すように、基板11上に、バッファ層12と、p型窒化物半導体層13を順次形成する。

【0032】

ここで、本発明の第2のp型窒化物半導体の製造方法は、冷却工程における基板の温度が略800℃の時点において、p型ドーパントの不活性化が生じにくい雰囲気の水素濃度と冷却速度の組合せでp型窒化物半導体層を冷却する。

【0033】

図2に示したように、基板温度が略950℃～略700℃の間において、最もp型ドーパントの不活性化が顕著に進行するのは、基板温度が略800℃である。したがって、基板温度が略800℃付近にある時間を極力短くすること、言い換えれば、略800℃での冷却速度を所定の値以上にすることが、p型窒化物半導体の低抵抗性を維持する上で効果的である。

【0034】

そこで、図3から、p型半導体として実用的な約 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上を確保するためには、基板温度が略800℃における冷却速度が、水素濃度が50%、30%、10%、及び0%の場合に、各々250℃/分、140℃/分、61℃/分、及び17℃/分以上とする必要があることが分かった。

【0035】

図5は、本発明の一実施の形態に係るp型窒化物半導体の製造方法の冷却工程における雰囲気の水素濃度と略800℃における基板冷却速度の関係を示すグラフである。

【0036】

上述の結果より、p型窒化物半導体を形成した後の冷却工程において、基板温

度が略800℃で、p型ドーパントの不活性化が生じにくい雰囲気の水素濃度と冷却速度の組合せとして、図5に示すように、雰囲気の水素濃度（%）をX軸、基板温度が略800℃での冷却速度（℃／分）をY軸とし、座標を（X、Y）として、点O（50、250）、点P（30、140）、点Q（10、61）、点R（0、17）、点S（0、500）、及び点T（50、500）で表される各点によって囲まれた領域O P Q R S T内で規定される組合せを選択することが好ましい。ここで、水素濃度に無関係に直線S Tで規定される上限の冷却速度が500℃／分であるのは、これより速い冷却速度で冷却すると、熱衝撃によりp型窒化物半導体にクラックが入りやすくなるからである。

【0037】

基板11には、サファイア以外に、SiC、スピネル、Si、GaAs等の窒化物半導体とは異種材料からなるものを用いることができ、また、GaN等の窒化物半導体からなるものを用いることもできる。基板11が異種材料からなる場合は、基板11とその上に形成するp型窒化物半導体層13との間に、窒化物半導体と基板11との結晶の格子不整合を緩和するために、略400℃～略600℃の低い基板温度でGaN等からなるバッファ層12を形成する。基板11が窒化物半導体からなる場合は、バッファ層12を形成することなく、基板11上に直接にp型窒化物半導体層13を形成することができる。

【0038】

p型窒化物半導体層13は、予め基板11の上にn型窒化物半導体層や窒化物半導体からなる活性層を形成した後に、この上に形成することで、p-n接合を有する素子層構成とすることもできる。

【0039】

p型窒化物半導体層13は、基板11の温度を略950℃以上に保持して、p型ドーパント源と窒素源とIII族源とを導入することにより形成することができる。基板温度としては、略950℃～略1200℃の範囲が望ましい。基板温度が950℃より低いと、p型窒化物半導体層13の形成過程においてp型ドーパントが水素と結合して不活性化しやすくなり、低抵抗なp型窒化物半導体層が形成できないからであり、1200℃より高いと、良好な結晶性を有するp型窒化

物半導体層が形成困難となるからである。

【0040】

p型窒化物半導体層13は、GaNやAlGaN、InGaN、InAlGaN等の単層、若しくはこれらの層を積層したものを用いることができるが、略950℃以上の基板温度で良好な結晶性が得られやすいAl_xGa_{1-x}N (0≤x<1)、またはこれに微量のInがドープされたものを用いることが好ましい。

【0041】

p型窒化物半導体層13のp型ドーパントとしては、MgやZn、Cd、C等を用いることができるが、比較的容易にp型伝導が得られるMgを用いることが好ましい。p型ドーパントの濃度は、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上で $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 未満とすることが望ましい。p型ドーパント濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ よりも低くなると、p型窒化物半導体層13の正孔キャリア濃度が低くなり、また、p型窒化物半導体層13の上に電極を形成する際にオーミック接触抵抗が高くなるからであり、 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ よりも高くなると、p型ドーパントを高濃度にドープしたことにより起因してp型窒化物半導体層13の結晶性が悪くなり、p型伝導が得られにくくなるからである。

【0042】

p型窒化物半導体層13を形成する際の反応管内の雰囲気は、濃度が5%~70%程度の水素を含むことが好ましく、濃度が10%~30%程度の水素を含むことがさらに好ましい。濃度が5%より低くなると、形成表面での原子のマイグレーションが低下することでp型窒化物半導体層13の結晶性の劣化が生じるようになり、且つ、p型窒化物半導体層13へのp型ドーパントの取り込まれ率が低下するからであり、濃度が70%を越えると、p型窒化物半導体層13の形成過程における水素によるp型ドーパントの不活性化が生じるようになるからである。

【0043】

冷却工程は、少なくとも基板温度が略950℃を下回るまでの間は、雰囲気のアンモニア濃度が5%以上であることが好ましい。アンモニア濃度が5%より低いと、p型窒化物半導体表面から窒素が脱離して表面の結晶性が劣化しやすくな

るからである。

【0044】

また、冷却工程は、基板温度が略950℃～略700℃の間は、雰囲気のアンモニア濃度が30%以下であることが好ましい。アンモニア濃度が30%より高いと、アンモニアの熱分解で生じる水素が増加してp型窒化物半導体の正孔キャリア濃度が低下しやすくなるからである。

【0045】

【実施例】

以下、本発明のp型窒化物半導体の製造方法の実施例について図面を参照しながら説明する。

【0046】

(実施例1)

本実施例においては、図1に示す断面構造を有するp型窒化物半導体を作製した。

【0047】

まず、表面を鏡面に仕上げられたサファイアからなる基板11を反応管(図示せず)内の基板ホルダーに載置した後、基板11の温度を約1000℃として、窒素ガスを5リットル/分及び水素ガスを5リットル/分で流しながら、基板11を約10分間加熱することにより、基板11の表面に付着している有機物等の汚れや水分を除去した。

【0048】

次に、基板11の温度を約550℃にまで降下させ、キャリアガスとして窒素ガスを約16リットル/分で流しながら、アンモニアを約4リットル/分、TMGを約40μmol/分で供給して、基板11の表面上に、GaNからなるバッファ層12を約0.03μmの厚さで形成した。

【0049】

次に、反応管へのTMGの供給を一旦止めて、基板温度を約1050℃にまで昇温した後、キャリアガスとして窒素ガスを約12リットル/分及び水素ガスを約4リットル/分で流しながら、アンモニアを約4リットル/分、TMGを約8

0 μmol /分、 Cp_2Mg を約0.2 μmol /分、で供給して、p型ドーパントである Mg をドープした GaN からなるp型窒化物半導体層13を、バッファ層12上に、2 μm の厚さで形成した。このp型窒化物半導体層13の Mg 濃度は約 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。ここでいう水素ガスの流量には、TMGと Cp_2Mg とを気化させるための水素ガスをも含めている。

【0050】

次に、反応管へのTMGと Cp_2Mg との供給を停止した後、雰囲気ガスとして、窒素ガスを約12リットル/分、水素ガスを約4リットル/分、アンモニアを約4リットル/分、で流しながら、基板11の温度を1050°Cから950°Cまで約0.5分で降下させた。

【0051】

この後、水素ガスの供給を停止して、雰囲気ガスとして、窒素ガスを約16リットル/分、アンモニアを約4リットル/分、で流しながら、基板11の温度を950°Cから700°Cまで約1.2分で降下させた。この時の基板11の温度が略800°Cにおける冷却速度は約210°C/分であった。その後は、アンモニアの供給を停止して、雰囲気ガスとして窒素ガスを約20リットル/分で流しながら、基板11の温度が100°C以下になるまで冷却した。

【0052】

冷却後、反応管からp型窒化物半導体層13がその表面に形成された基板11を取り出し、ポストアニーリングを行うことなく、基板11を5mm角の大きさのチップに切り出し、Van der Pauw法によるホール効果測定を実施したところ、正孔キャリア濃度は $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり、低抵抗で且つ良質なp型半導体層が形成できた。冷却前のp型窒化物半導体層13の正孔キャリア濃度は、図3において冷却時間を零に外挿して求まる約 $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であったと推測されるので、冷却工程における正孔キャリア濃度の減少を約20%の減少に抑えることができた。

【0053】

(実施例2)

実施例2においては、上記実施例1において、冷却工程における雰囲気の条件

を変化させた以外は、上記実施例1と同様の手順でp型窒化物半導体を作製した。

【0054】

具体的には、p型窒化物半導体層13を形成した後、反応管へのTMGとCp₂Mgとの供給を停止し、雰囲気ガスとして、窒素ガスを約12リットル/分、水素ガスを約4リットル/分、アンモニアを約4リットル/分、で流しながら、基板11の温度を1050℃から700℃まで約1.7分で降下させた。この時、基板11の温度が1050℃から950℃まで降下するのに約0.5分、950℃から700℃まで降下するのに約1.2分を要した。また、この時の基板11の温度が800℃における冷却速度は約210℃/分であった。

【0055】

基板11の温度が700℃を下回った後は、水素ガスとアンモニアとの供給を停止して、雰囲気ガスとして窒素ガスを約20リットル/分で流しながら、基板11の温度が100℃以下になるまで冷却した。

【0056】

冷却後、反応管からp型窒化物半導体層13がその表面に形成された基板11を取り出し、基板11を5mm角の大きさのチップに切り出し、ホール効果測定を実施したところ、正孔キャリア濃度は約4.6×10¹⁶cm⁻³であった。冷却前のp型窒化物半導体層13の正孔キャリア濃度は、約2.0×10¹⁷cm⁻³であったと推測されるので、冷却工程における正孔キャリア濃度の減少を約77%の減少に抑えることができた。

【0057】

(比較例1)

比較例1においては、上記実施例2において、冷却工程における冷却時間（あるいは冷却速度）を変化させた以外は、上記実施例2と同様の手順でp型窒化物半導体を作製した。

【0058】

具体的には、p型窒化物半導体層13を形成した後、反応管へのTMGとCp₂Mgとの供給を停止し、雰囲気ガスとして、窒素ガスを約12リットル/分、

水素ガスを約4リットル/分、アンモニアを約4リットル/分、で流しながら、基板11の温度を1050℃から700℃まで約5.6分で降下させた。この時、基板11の温度が1050℃から950℃まで降下するのに約1.6分、950℃から700℃まで降下するのに約4.0分を要した。また、この時の基板11の温度が800℃における冷却速度は約63℃/分であった。

【0059】

基板11の温度が700℃を下回った後は、水素ガスとアンモニアとの供給を停止して、雰囲気ガスとして窒素ガスを約20リットル/分で流しながら、基板11の温度が100℃以下になるまで冷却した。

【0060】

冷却後、反応管からp型窒化物半導体層13がその表面に形成された基板11を取り出し、基板11を5mm角の大きさのチップに切り出し、ホール効果測定を実施したところ、正孔キャリア濃度は約 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ で、高抵抗あった。冷却前のp型窒化物半導体層13の正孔キャリア濃度は、約 $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であったと推測されるので、冷却工程において、正孔キャリア濃度は約99%減少した。

【0061】

(実施例3)

図6は、本発明の他の実施の形態に係るp型窒化物半導体を示す構成断面図である。

【0062】

本実施例においては、図6に示す断面構造を有する、p型窒化物半導体層を最上面に配置した窒化物半導体発光素子を作製した。

【0063】

窒化物半導体発光素子は、Siがドープされたn型GaNからなる基板21上に、ノンドープのGaNからなる第1のn型クラッド層22と、ノンドープのAlGaNからなる第2のn型クラッド層23と、ノンドープのInGaNからなる発光層24と、ノンドープのGaNからなる中間層25と、MgがドープされたAlGaNからなるp型クラッド層26とが順次積層されて構成されている。

p型クラッド層26上には、PtとAuとがこの順に積層されてなるp側電極27が形成されており、基板21が露出された領域上にTiとAuからなるn側電極28が形成されている。このように、本発光素子は、発光層24を挟んでpn接合が形成されている発光ダイオードである。

【0064】

以下、前記のように構成された発光ダイオード素子の製造方法について説明する。

【0065】

まず、表面を鏡面に仕上げられ、Siがドープされることによりn型とされているGaNからなる基板21を反応管（図示せず）内の基板ホルダーに載置した後、基板21の温度を約1100℃として、窒素ガスを4リットル/分、水素ガスを4リットル/分、アンモニアを2リットル/分で流しながら、基板21を約1分間加熱することにより、基板21の表面に付着している有機物等の汚れや水分を除去した。

【0066】

次に、基板21の温度を約1100℃に保持したままで、キャリアガスとして窒素ガスを約13リットル/分及び水素ガスを約3リットル/分で流しながら、アンモニアを約4リットル/分、TMGを約80μmol/分、で供給して、ノンドープのGaNからなる第1のn型クラッド層22を0.5μmの厚さで形成した。

【0067】

第1のn型クラッド層22を形成後、基板21の温度を約1100℃に保持したままで、キャリアガスとして窒素ガスを約15リットル/分及び水素ガスを約3リットル/分で流しながら、アンモニアを約2リットル/分、TMGを約40μmol/分、トリメチルアルミニウム（以下、TMAと略称する。）を約3μmol/分、で供給して、ノンドープのAl_{0.05}Ga_{0.95}Nからなる第2のn型クラッド層23を0.05μmの厚さで形成した。

【0068】

第2のn型クラッド層23を形成後、TMGとTMAの供給を止め、基板21

の温度を約700°Cにまで降下させ、この温度に維持して、キャリアガスとして窒ガスを約14リットル/分、アンモニアを約6リットル/分、TMGを約4 μm o l /分、トリメチルインジウム(以下、TMIと略称する。)を約1 μm o l /分、で供給して、ノンドープのIn_{0.15}Ga_{0.85}Nからなる単一量子井戸構造の発光層24を0.002 μmの厚さで形成した。

【0069】

発光層24を成長後、TMIの供給を止め、キャリアガスとして窒素ガスを約14リットル/分で流しながら、アンモニアを6リットル/分、TMGを2 μm o l /分で供給して、基板21の温度を1050°Cに向けて昇温させながら、アンドープのGaNからなる中間層25を0.004 μmの厚さで成長させた。

【0070】

基板21の温度が1050°Cに達したら、キャリアガスとして窒素ガスを14リットル/分及び水素ガスを4リットル/分で流しながら、アンモニアを2リットル/分、TMGを40 μm o l /分、TMAを3 μm o l /分、CP₂Mgを0.4 μm o l /分、で供給して、MgをドープしたAl_{0.05}Ga_{0.95}Nからなるp型クラッド層26を0.2 μmの厚さで成長させた。このp型クラッド層26のMg濃度は約8×10¹⁹ cm⁻³であった。

【0071】

p型クラッド層26を成長後、TMGとTMAとCP₂Mgの供給を止め、雰囲気ガスとして、窒素ガスを約14リットル/分、水素ガスを約4リットル/分、アンモニアを約2リットル/分、で流しながら、基板21の温度を1050°Cから950°Cまで約0.5分で降下させた。

【0072】

この後、水素ガスの供給を停止して、雰囲気ガスとして、窒素ガスを約18リットル/分、アンモニアを約2リットル/分、で流しながら、基板21の温度を950°Cから700°Cまで約1.2分で降下させた。この時の基板21の温度が約800°Cにおける冷却速度は約210°C/分であった。

【0073】

基板21の温度が700°Cを下回ってから、アンモニアの供給を停止して、雰

囲気ガスとして窒素ガスを約20リットル/分で流しながら、基板21の温度が100°C以下になるまで冷却した後、基板21を反応管から取り出した。

【0074】

得られた窒化物半導体層、特に、p型クラッド層26は、ドープされたMgを活性化させるためのポストアニーリングを行なわなくても、低抵抗で且つ良質なp型半導体層であった。

【0075】

このようにして形成した窒化物半導体からなる積層構造に対して、ポストアニールを施すことなく、その表面上にCVD法によりSiO₂膜を堆積させた後、フォトリソグラフィとウェットエッティングにより略方形状にパターンニングしてエッティング用のSiO₂マスクを形成させた。そして、反応性イオンエッティング法により、p型クラッド層26と中間層25と発光層24と第2のn型クラッド層23と第1のn型クラッド層22と基板21の一部を約1μmの深さで積層方向と逆の方向に向かって除去させて、基板21の表面を露出させた。そして、フォトリソグラフィーと蒸着法により、露出させた基板21の表面上の一部に、0.1μm厚のTiと0.5μm厚のAuを積層したn側電極28を蒸着形成させた。さらに、エッティング用のSiO₂マスクをウェットエッティングにより除去させた後、フォトリソグラフィーと蒸着法により、p型クラッド層26の表面上のほぼ全面に、0.3μm厚のPtと0.5μm厚のAuとからなるp側電極27を蒸着形成させた。

【0076】

この後、基板21の裏面を研磨して100μm程度の厚さに調整し、スクライブによりチップ状に分離した。

【0077】

上述の結果、図6に示す窒化物半導体発光素子が得られた。

【0078】

この発光素子を、電極形成面側を下向きにして、正負一対の電極を有するSiダイオードの上にAuバンプにより接着させた。このとき、発光素子のp側電極27およびn側電極28が、それぞれSiダイオードの負電極および正電極と接

続されるようして発光素子を搭載する。この後、発光素子を搭載させたSiダイオードを、Agペーストによりシステム上に載置し、Siダイオードの正電極をシステム上の電極にワイヤで結線し、その後樹脂モールドして発光ダイオードを作製した。この発光ダイオードを20mAの順方向電流で駆動したところ、ピーク発光波長470nmの青色で発光し、基板21の裏面側から均一な面発光が得られた。このときの発光出力は4mWであり、順方向動作電圧は3.4Vであった。

【0079】

以上説明したように、本実施例によると、p型窒化物半導体層形成工程において、p型クラッド層26として低抵抗で且つ高品質のp型半導体層を形成でき、さらに、冷却工程において、p型クラッド層26の低抵抗性を維持して冷却することができる。その結果、ポストアニーリング等の特別な処理を実施することなく、低電圧及び高出力で動作する窒化物半導体発光素子を実現できる。

【0080】

【発明の効果】

本発明に係るp型窒化物半導体の製造方法によると、基板上に低抵抗のp型窒化物半導体層を形成しておき、冷却工程における特定の基板温度範囲において、p型ドーパントの不活性化が生じにくい雰囲気の水素濃度と冷却時間の組合合わせ、又は雰囲気の水素濃度と冷却速度の組合合わせでp型窒化物半導体層を冷却するため、ポストアニーリング等の特別な処理を行なうことなく、低抵抗で結晶品質に優れるp型窒化物半導体を得ることができる。

【0081】

また、p型窒化物半導体の製造工程を簡略化できるので、p型窒化物半導体を用いた窒化物半導体素子の製造コストを低減できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施の形態に係るp型窒化物半導体を示す構成断面図

【図2】

本発明の一実施の形態に係るp型窒化物半導体の製造方法の冷却工程における正孔キャリア濃度に対する基板保持温度依存性を示すグラフ

【図3】

本発明の一実施の形態に係るp型窒化物半導体の製造方法の冷却工程における正孔キャリア濃度に対する略950℃から略700℃までの基板冷却時間依存性を示すグラフ

【図4】

本発明の一実施の形態に係るp型窒化物半導体の製造方法の冷却工程における雰囲気の水素濃度と略950℃から略700℃までの基板冷却時間の関係を示すグラフ

【図5】

本発明の一実施の形態に係るp型窒化物半導体の製造方法の冷却工程における雰囲気の水素濃度と略800℃における基板冷却速度の関係を示すグラフ

【図6】

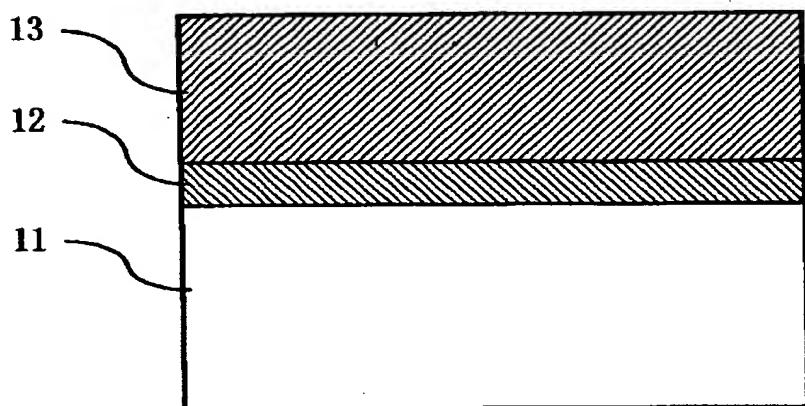
本発明の他の実施の形態に係るp型窒化物半導体を示す構成断面図

【符号の説明】

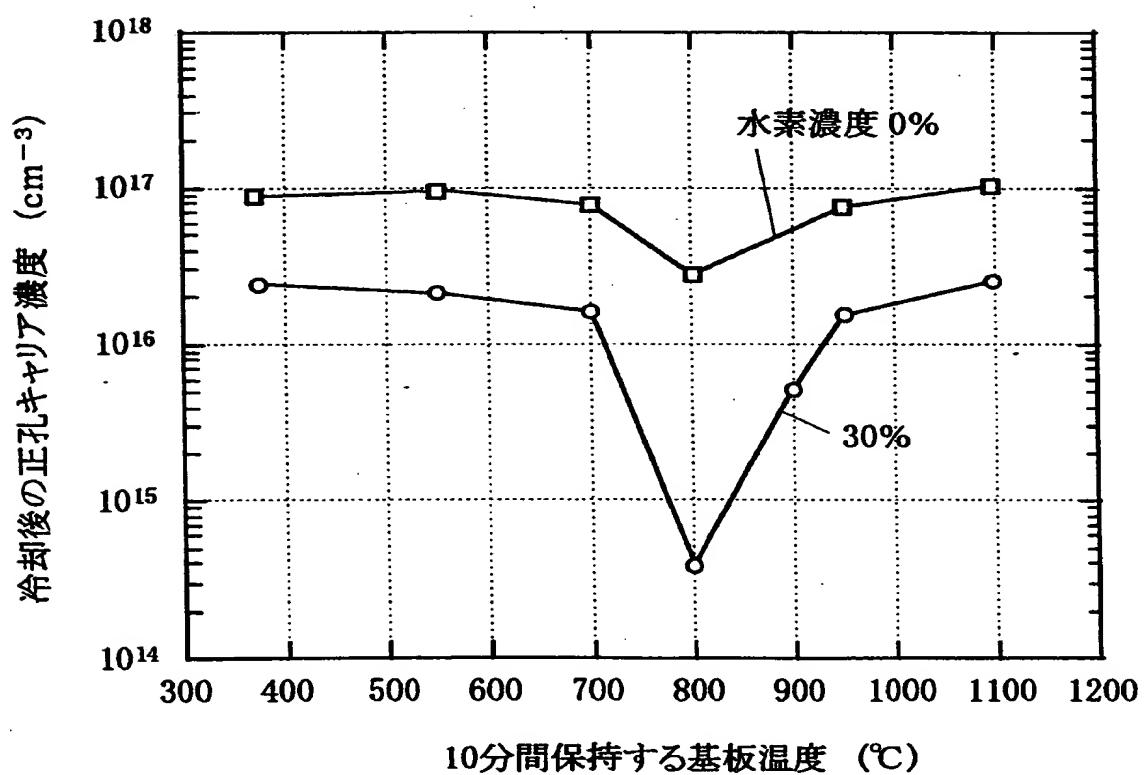
- 1 1 基板
- 1 2 バッファ層
- 1 3 p型窒化物半導体層
- 2 1 基板
- 2 2 第1のn型クラッド層
- 2 3 第2のn型クラッド層
- 2 4 発光層
- 2 5 中間層
- 2 6 p型クラッド層
- 2 7 p側電極
- 2 8 n側電極

【書類名】 図面

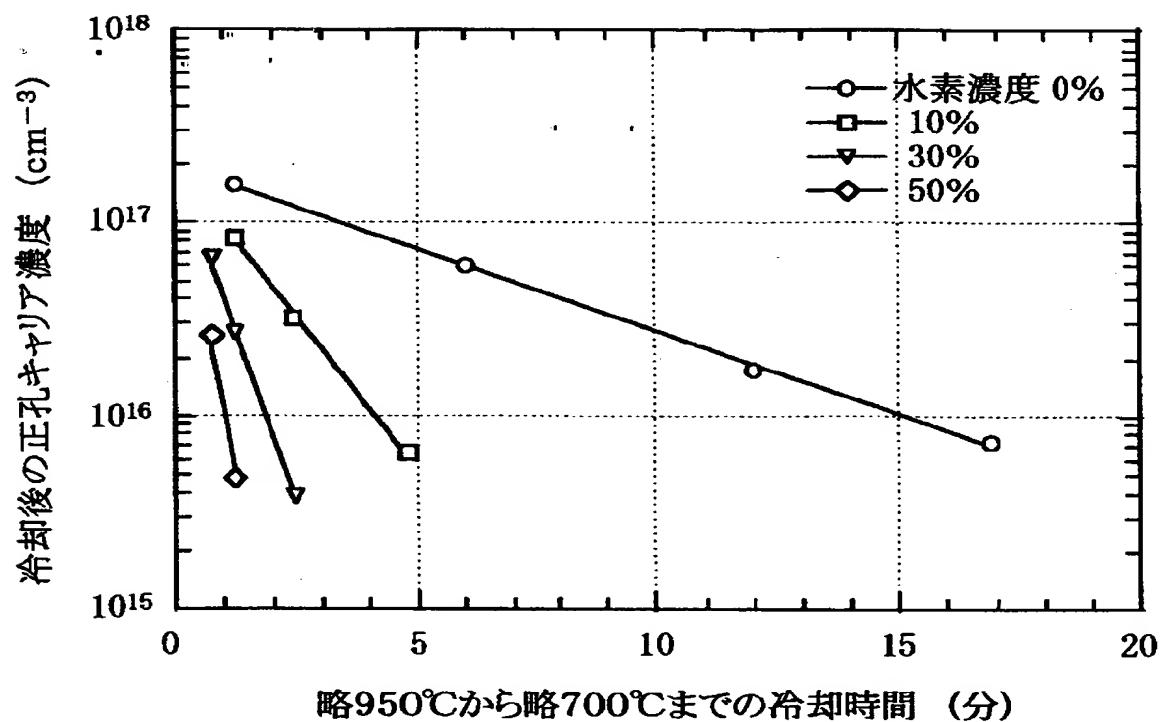
【図1】



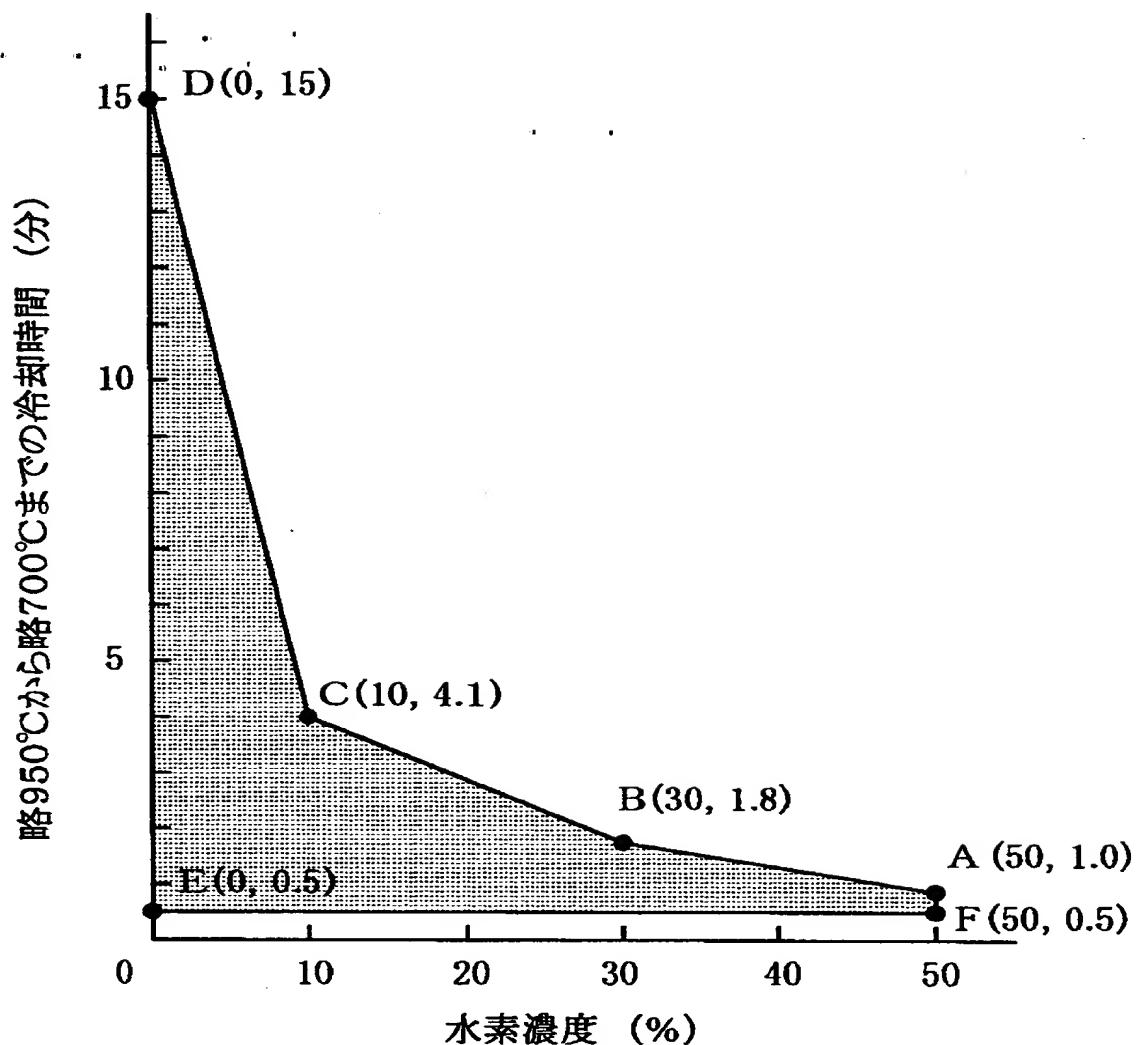
【図2】



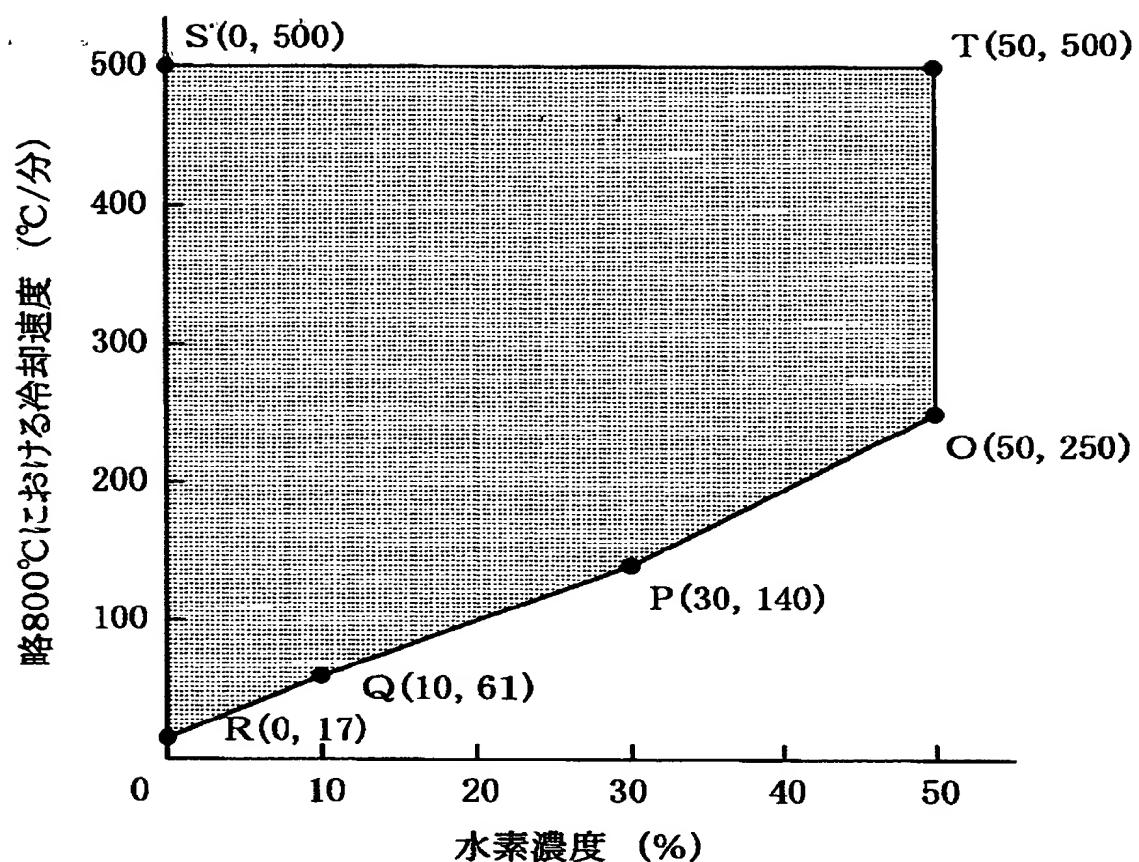
【図3】



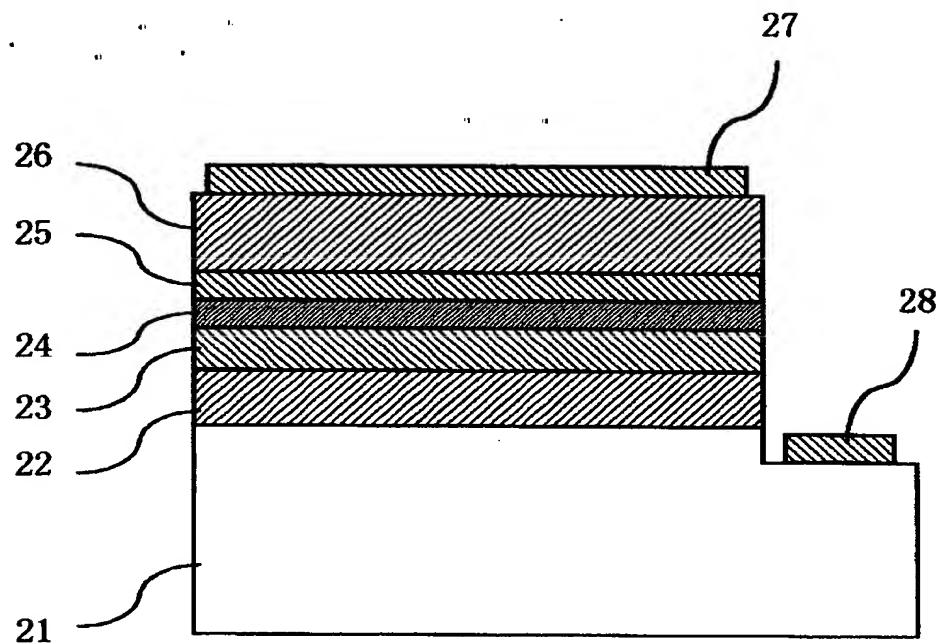
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 形成後のアニーリングを行なうことなく良質な p 型窒化物半導体を製造する方法を提供する。

【解決手段】 基板温度を約 1050℃にして、Mg がドープされた GaN からなる p 型窒化物半導体層を成長させる。その後、冷却工程において、基板温度が略 950℃～略 700℃の間に、雰囲気の水素濃度（%）を X 軸、冷却時間（分）を Y 軸とし、座標を（X、Y）として、点 A（50、1.0）、点 B（30、1.8）、点 C（10、4.1）、点 D（0、1.5）、点 E（0、0.5）、及び点 F（50、0.5）で表される各点によって囲まれた領域 A B C D E F 内で規定される雰囲気の水素濃度と冷却時間の組合せで冷却する。

【選択図】 図4

出願人履歴情報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名 松下電器産業株式会社